

## Purification and adhesion of fluoropolymers

**Publication number:** JP8500628T

**Publication date:** 1996-01-23

**Inventor:**

**Applicant:**

**Classification:**






- international: **C08F14/18; B05D5/08; C08F6/00; C08F6/04;  
C08F6/06; C08J5/12; C09J201/04; C08F14/00;  
B05D5/08; C08F6/00; C08J5/12; C09J201/00; (IPC1-7):  
C08F14/18; C08F6/00**

- european: **B05D5/08C; C08F6/04; C08J5/12E; C08J5/12H2;  
C09J201/04**

**Application number:** JP19930507219T 19930820

**Priority number(s):** WO1993US07725 19930820; US19920936446  
19920828

**Also published as:**

 WO9405706 (A3)  
 WO9405706 (A2)  
 EP0656910 (A3)  
 EP0656910 (A2)  
 US5237049 (A1)

more >>

**Report a data error he**

Abstract not available for JP8500628T

Abstract of corresponding document: **US5237049**

A process for purifying fluoropolymers by contacting them at temperatures above 140 DEG C. with a liquid perfluorinated cycloalkane. The resulting polymers are particularly useful where polymers with reduced impurities are desirable, such as in medical devices and in parts for the semiconductor manufacturing industry. The liquid perfluorinated cycloalkanes improve the adhesion of fluoropolymer to themselves and other materials.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-500628

(43) 公表日 平成8年(1996)1月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 14/18	MKK	9166-4 J	
6/00	MFP	7242-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平6-507219  
 (86) (22) 出願日 平成5年(1993)8月20日  
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)2月22日  
 (86) 国際出願番号 PCT/US93/07725  
 (87) 国際公開番号 WO94/05706  
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)3月17日  
 (31) 優先権主張番号 07/936, 446  
 (32) 優先日 1992年8月28日  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, J P, KR

(71) 出願人 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー  
 アメリカ合衆国デラウェア州19898ウイルミントン・マーケットストリート1007  
 (72) 発明者 カバノー, ロバート・ジョン  
 アメリカ合衆国デラウェア州19808ウイルミントン・バンテイングドライブ124  
 (72) 発明者 トウミネロ, ウィリアム・ハワード  
 アメリカ合衆国デラウェア州19711-2411 ニューアーク・フオーンロード712  
 (74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54) 【発明の名称】 フルオロポリマー類の精製

(57) 【要約】

約140℃以上の温度でフルオロポリマー類と液状の完全フッ素置換シクロアルカンとを接触させることによって、フルオロポリマー類の精製を行う方法。その結果として生じるポリマー類は、不純物量が低下しているポリマーが望まれている分野、例えば医学装置および半導体製造産業の部品で特に有効性を示す。この液状の完全フッ素置換シクロアルカン類は、フルオロポリマーがそれ自身に対して示す接着性および他の材料に対して示す接着性を改良する。

## 【特許請求の範囲】

1. フルオロポリマー類の精製方法において、約140℃以上の抽出温度でフルオロポリマーと液状の完全フッ素置換シクロアルカンとを接触させることを含むが、但し

上記フルオロポリマーが約200℃以上の融点を示すこと、

上記抽出温度が上記融点より低いこと、そして

上記完全フッ素置換シクロアルカンが大気圧下で約140℃以上の沸点を示すこと、を条件とする方法。

2. 上記融点が約250℃以上である請求の範囲1記載の方法。

3. 上記抽出温度が約200℃以上である請求の範囲1記載の方法。

4. 大気圧下で実施する請求の範囲1記載の方法。

5. 上記融点が約250℃以上である請求の範囲3記載の方法。

6. 上記フルオロポリマーがフッ素を少なくとも50重量%含んでいる請求の範囲1記載の方法。

7. 上記フルオロポリマーがパーフルオロポリマーである請求の範囲1記載の方法。

8. 上記フルオロポリマーがテトラフルオロエチレンのホモポリマーまたはコポリマーである請求の範囲1記載の方法。

9. 上記コポリマーにおけるモノマーがエチレン、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  ( $\text{CF}_2$ )<sub>m</sub> $\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)$ 、 $\text{CF}_3$ および $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)$ 、 $\text{CF}_3$ であり、ここで、mが0から17である請求の範囲9記載の方法。

10. 上記完全フッ素置換シクロアルカンがパーフルオロテトラデ

カヒドロフェナントレン、パーフルオロ〔(メチルシクロヘキシル)デカリン〕、二量体、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1-メチルデカリン)およびパーフルオロ(ジメチルデカリン)から成る群から選択される請求の範囲1記載の方法。

11. 上記完全フッ素置換シクロアルカンがパーフルオロテトラデカヒドロフェナントレン、パーフルオロ〔(メチルシクロヘキシル)デカリン〕、二量体

、パーフルオロデカリン、パーフルオロ（1-メチルデカリン）およびパーフルオロ（ジメチルデカリン）から成る群から選択される請求の範囲9記載の方法。

12. 大気圧下で実施する請求の範囲11記載の方法。

13. 上記抽出温度が上記融点よりも少なくとも40℃低い請求の範囲1記載の方法。

14. 上記抽出温度が上記融点よりも少なくとも40℃低い請求の範囲10記載の方法。

15. 上記抽出温度が上記融点よりも少なくとも40℃低い請求の範囲11記載の方法。

16. フルオロポリマーの表面を別の表面に接着させる方法において、完全フッ素置換シクロアルカンでか或は完全フッ素置換シクロアルカンの中にフルオロポリマーが入っている溶液でフルオロポリマー表面を覆うことによって被覆されたフルオロポリマー表面を生じさせ、上記被覆されたフルオロポリマー表面を別の表面と接触させた後、圧力をかけることで上記被覆されたフルオロポリマー表面と上記別の表面とを一緒にすることにより、上記フルオロポリマー表面を上記別の表面に接着させることを含むが、但し

この方法を該完全フッ素置換シクロアルカンの大気圧沸点よりも低い温度で実施すること、

上記完全フッ素置換シクロアルカンが大気圧下で約140℃以上の沸点を示すこと、そして

上記フルオロポリマーが約200℃以上の融点を示すこと、を条件とする方法。

17. 上記融点が約250℃以上である請求の範囲16記載の方法。

18. 上記温度がおおよそ周囲温度から上記フルオロポリマーの融点付近である請求の範囲16記載の方法。

19. 上記フルオロポリマーがフッ素を少なくとも50重量%含んでいる請求の範囲16記載の方法。

20. 上記フルオロポリマーがパーフルオロポリマーである請求の範囲16

記載の方法。

21. 上記ポリマーがテトラフルオロエチレンのホモポリマーまたはコポリマーである請求の範囲16記載の方法。

22. 上記コポリマーにおけるコモノマーがエチレン、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_m\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_m\text{CF}_3$ および $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_m\text{CF}_3$ であり、ここで、mが0から17である請求の範囲21記載の方法。

23. 上記完全フッ素置換シクロアルカンがパーフルオロテトラデカヒドロフェナントレン、パーフルオロ[(メチルシクロヘキシル)デカリン]、二量体、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1-メチルデカリン)およびパーフルオロ(ジメチルデカリン)から成る群から選択される請求の範囲16記載の方法。

24. 上記完全フッ素置換シクロアルカンが二量体である請求の範囲23記載の方法。

25. 上記圧力が約70kPaから約35MPaである請求の範囲16記載の方法。

26. 上記完全フッ素置換シクロアルカンがパーフルオロテトラデカヒドロフェナントレン、パーフルオロ[(メチルシクロヘキシル)デカリン]、二量体、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1-メチルデカリン)およびパーフルオロ(ジメチルデカリン)から成る群から選択される請求の範囲21記載の方法。

27. 上記別の表面がフルオロポリマーの表面である請求の範囲16記載の方法。

28. 上記完全フッ素置換シクロアルカンを用いる請求の範囲16記載の方法。

29. 上記完全フッ素置換シクロアルカンの中にフルオロポリマーが入っている溶液を用いる請求の範囲16記載の方法。

30. 上記温度が上記ポリマーの融点よりも約100℃低い温度から上記ポリマーの融点付近の温度である請求の範囲16記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

### フルオロポリマー類の精製

#### 発明の分野

大気圧下で約140℃以上の沸点を示す完全フッ素置換されているシクロアルカンを用いて抽出を行うことにより、約200℃以上の融点を示すフルオロポリマー類の精製を行う。フルオロポリマー類を表面に接着させる方法も開示する。

#### 技術的背景

大部分のポリマー類が、このポリマーの主要部分を構成している高分子ポリマーとは異なる材料である「不純物」を含んでいることは、よく知られている。これらの不純物はしばしば低分子ポリマー（オリゴマー）およびその重合過程で用いられるか或は作り出される他の不純物、例えば開始剤フラグメントまたは界面活性剤などである。多くのポリマー、特にフッ素を含んでいないポリマーに関する精製は、このポリマーをいくらか膨潤させそしてまたその不純物を溶かす「溶媒」でこのポリマーの抽出を行うことにより達成され得る。

フルオロカーボンポリマー類、特に比較的高い融点を示すパーフルオロカーボンポリマー類の精製は、通常、抽出では行われていない、と言うのは、これらのポリマー類を膨潤させると共にオリゴマー類および他の不純物を溶かし得る溶媒は限定されているからである。

ヨーロッパ特許出願公開第472,908号には、フッ素含有溶媒を用いた上記抽出が記述されている。しかしながら、この特許で用いられているか或は述べられている溶媒は全部、100℃未満の沸点を示す。中程度の温度（80-100℃）に到達させようとしたならば、圧力容

器を用いる必要がある。それでも、抽出される不純物の量は非常に少ない量のみである。

本発明では、大気圧下の沸点が約140℃以上である完全フッ素置換シクロアルカン類（perfluorinated cycloalkanes）（PFC）を用いていることから、圧力容器を用いることなく抽出を行うことができ、抽出が迅速であると共に、より多くの量で「不純物」を抽出することができる。

この精製したポリマーは医学装置および半導体製造産業の部品（これらの用途では、両方とも、不純物が非常に有害となり得る）で使用可能である。

#### 発明の要約

本発明はフルオロポリマー類の精製方法に関するものであり、この方法は、約140℃以上の抽出温度でフルオロポリマーと液状の完全フッ素置換シクロアルカンとを接触させることを含んでいるが、但し

上記フルオロポリマーが約200℃以上の融点を示すこと、

上記抽出温度が上記融点より低いこと、そして

上記完全フッ素置換シクロアルカンが大気圧下で約140℃以上の沸点を示すこと、

を条件としている。

本発明はまた、フルオロポリマーの表面を別の表面に接着させる方法にも関係しており、この方法は、完全フッ素置換シクロアルカンでか或は完全フッ素置換シクロアルカンの中にフルオロポリマーが入っている溶液でフルオロポリマー表面を覆うことによって被覆されたフルオロポリマー表面を生じさせ、上記被覆されたフルオロポリマー表面を別の表面と接触させた後、圧力をかけることで上記被覆されたフルオロポリマ

ー表面と上記別の表面とを一緒にすることにより、上記フルオロポリマー表面を上記別の表面に接着させることを含んでいるが、但し

この方法を該完全フッ素置換シクロアルカンの大気圧沸点よりも低い温度で実施すること、

上記完全フッ素置換シクロアルカンが大気圧下で約140℃以上の沸点を示すこと、そして

上記フルオロポリマーが約200℃以上の融点を示すこと、

を条件としている。

#### 発明の詳細

本明細書におけるフルオロポリマーは、フッ素を少なくとも約35重量%、好適にはフッ素を少なくとも約50重量%含んでいるポリマーを意味している。1

つの好適な態様において、このフルオロポリマーは、このポリマーの中に本質的に全く水素または他の（フッ素以外の）ハロゲンが含まれていないパーフルオロポリマーである。別の好適な態様において、このポリマーはテトラフルオロエチレン（TFE）のホモポリマーまたはコポリマーである。上記コポリマー類には、これらに限定するものでないが、エチレン、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_3)$  および  $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)\text{CF}_3$  を用いた TFE のコポリマー類が含まれ、ここで、 $m$  は 0 から 17 である。好適な TFE コポリマー類におけるモノマーはエチレン、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）およびヘキサフルオロプロペンである。TFE 単位を含んでいるポリマー類、特に TFE を比較的高い比率で含んでいるホモポリマーおよびコポリマー類は高い融点を示す傾向があり、このように、これらのポリマー類は

高い融点を示すことと共に相対的に化学的に不活性であることから、これらの精製を行うのは困難である。

このフルオロポリマーは約 200℃ 以上、好適には約 250℃ 以上の融点（ $T_m$ ）を示すべきである。好適な態様において、このフルオロポリマーの  $T_m$  は約 250℃ である。このフルオロポリマーの  $T_m$  は好適には約 400℃ を越えるべきでない。この抽出温度は  $T_m$  よりも少なくとも 40℃ 低いのが好適である。

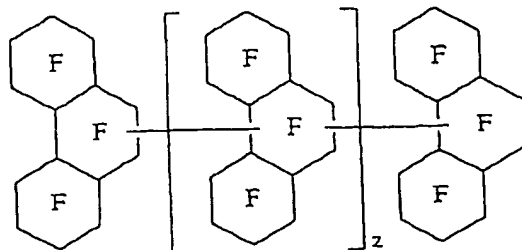
本明細書における完全フッ素置換シクロアルカン、縮合しているか或は縮合していない環を含んでいてもよい、完全フッ素置換されている飽和環状化合物を意味している。加うるに、この完全フッ素置換シクロアルカンはパーフルオロアルキルおよびパーフルオロアルキレン基で置換されていてもよい。パーフルオロアルキル基は分枝もしくは線状の飽和炭素鎖を意味している。パーフルオロアルキレン基は、炭素環状環内の 2 つの異なる炭素原子に結合している分枝もしくは線状のアルキレン基を意味している。この完全フッ素置換シクロアルカン分子内に存在しているパーフルオロアルキルおよびパーフルオロアルキレン基全部内の全炭素原子数は、溶媒分子の炭素環状環内に存在している全炭素原子数よりも少なくなくてはならない。これらのパーフルオロアルキルおよびパーフルオロアル



キレン基内に存在している原子の数よりも少なくとも2倍の数で炭素原子がその完全フッ素置換シクロアルカン環内に存在しているのが好適である。有効なパーフルオロシクロアルカン類には、これらに限定するものでないが（括弧の中に文献由来の大気圧沸点を℃で示す）、パーフルオロテトラデカヒドロフェナントレン（215）、パーフルオロ〔（メチルシクロヘキシル）デカリン〕（250-260）、

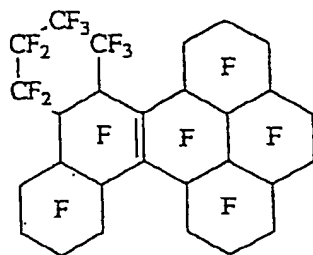
「二量体」（以下を参照）、パーフルオロデカリン（141）、パーフルオロ（1-メチルデカリン）（159）およびパーフルオロ（ジメチルデカリン）（180）などが含まれる。相当する炭化水素化合物のフッ素置換を行うことによってこれらの化合物を製造することができる。例えば英国特許第1, 281, 822号を参照のこと。

本明細書における「二量体」は、英国特許第1, 281, 822号に記述されているように、 $C_{10}F_{18}$ とフッ素の組み合わせを用いてフェナントレンをフッ素置換することによって生じる副生成物を意味している。このように、フェナントレンのフッ素置換を行ってパーフルオロテトラデカヒドロフェナントレンを生じさせる場合、この粗液状生成物の分別蒸留を行うと、より高い沸点を示す溜分が得られる。この溜分は大気圧下で280℃から約400℃、典型的には約320-340℃の範囲の沸点を示す。この中にはオレフィンが少量そして水素が非常に少ない量で含まれているが、後フッ素置換を行うことによってその量を更に少なくすることができる。この混合物の大部分は一般的構造物



から成っていると考えており、ここで、 $z$ は0、1または2である。また、少ない量で存在していると考えている化合物は、上記化合物またはそれらの前駆体の環縮合および／または開環で生じる化合物、例えば  $z$

が0である上記化合物から生じる



(この特別な異性体が混合物として存在していることを確信をもって言うことは不可能である — 分析データおよび合成方法と一致する1つの可能な構造を単に説明するものである)である。また、 $z$ が1または2である化合物から生じる同様な縮合構造物も存在していると考えている。水素が痕跡量で存在しているが、この位置はまだ測定していない。

フルオロポリマーを完全フッ素置換シクロアルカン (PFC) に接触させることによって、このフルオロポリマーの精製を実施する。この種類の方法をしばしば抽出と呼ぶ。この抽出または精製方法を用いて、元のサンプルの少なくとも0.1重量%、好適には約0.25重量%の量で低分子量ポリマーおよび/または他の不純物を除去するのが好適である。約140℃以上の温度でこのポリマーを液状PFCに接触させることによってこの抽出を実施することができる。このPFCの沸点がその所望の抽出温度になるようにPFCを選択すると、この温度調節が容易になる、即ち単にこのPFCを還流させるだけでよくなる。この抽出が終了した後、デカンテーションまたは濾過でこのフルオロポリマーをそのPFCから分離する。より高い効率を示す抽出方法は、よく知られているソックスレー型の抽出装置またはその産業的相当物を用いて通常

に行われているような、「フレッシュ (f r e s h)」PFCを用いて連続的に抽出する方法である。この装置内では、フレッシュPFCが一定して還流しており、その凝縮物は、抽出を行う固体材料を通して流れた後、その還流しているPFCが入っている容器に戻る。他の方法も本分野の技術者に知られている。本方法は大気圧下で実施可能であることから特にこの請求するPFC類と一緒に用いると、上記方法は全て容易に実施される。これらの抽出全部において、このフル

オロポリマーの大きさを微細にすればするほど、この抽出過程が速くなる。フルオロポリマーを成形する時に典型的に使用されているペレットは、用いるに便利な形態である。

個々のポリマーでどのPFCを用いるかに関する選択は、いくつかの因子に依存している。1番目の因子は、このフルオロポリマーが示す $T_m$ である。この抽出を行う温度は、そのフルオロポリマーの主要部分を溶解させないように、適宜 $T_m$ 未満でなくてはならない。この液体の中に抽出される量は元のポリマーの10重量%未満であるのが好適である。この抽出を大気圧下そのPFCの沸点で行うと仮定すると、これは、適当な沸点を示すPFCを選択することを意味している。この抽出温度を高くすればするほど、そのフルオロポリマーから抽出される材料の量が増えると共にその抽出が速くなるであろう。この抽出温度を高くするにつれて、その抽出される材料の量が増大すると共に抽出されるオリゴマー（ポリマー分子）の分子量が高くなる傾向を示す。しかしながら、これを行う場合、その抽出温度が $T_m$ に近くなることから、そのフルオロポリマーが膨潤して変形を生じる傾向もまた高くなり、その片が互いに粘着する傾向が高くなる。従って、如何なる個々のポリマーに関しても、

抽出すべき材料の量、抽出速度、およびフルオロポリマーの変形に関する正確な均衡を達成するには、数種のPFCを用いた試行実験を若干行う必要があり得る。これは、実験室規模でソックスレー抽出装置を用いることにより容易に行われる。

本明細書に記述する完全フッ素置換シクロアルカン類はまた、本明細書に記述するポリマー類を種々の基質、好適には他のフルオロポリマー類、より好適にはそれら自身に接着させるための「接着促進剤」としても使用可能である。この完全フッ素置換シクロアルカンは、単独か、或はフルオロポリマー溶液の形態、好適には別の表面に接着させる同じフルオロポリマーが入っている溶液の形態で使用可能である。このような溶液の製造は、本出願と同時に申願した共譲渡の米国特許出願第\_\_\_\_\_号（出願者の処理番号CR-9010-A）の中に記述されている。完全フッ素置換シクロアルカン溶液の中に入っているフルオロポリマーの

好適な濃度は、全溶液重量の約0.01から約20重量%、より好適には約1重量%から約10重量%である。

完全フッ素置換シクロアルカンまたは完全フッ素置換シクロアルカンの中に入っているフルオロポリマー溶液で、その結合させるべきフルオロポリマー表面（または、両方がフルオロポリマーである場合任意に両方の表面）を被覆した後（この被覆の厚さは決定的でないが、その接着させるべき表面全体の上に、好適には、そのPFCを少なくともいくらか存在させるべきである）、このフルオロポリマーの表面を、このフルオロポリマーを接着させるべき表面に接触させる。公知方法、例えばはけ塗り、噴霧、ローラーコーティングなどでこのフルオロポリマーの被覆を行うことができる。この被覆過程を補助する目的で、比較的高い（該

PFCに比較して）揮発性を示す溶媒でこのPFC（PFC溶液）の希釈を行ってもよい。次に、この被覆したフルオロポリマー表面を、これを接着させるべき表面に接触させた後、圧力をかける。便利な圧力範囲は約70kPaから約35MPaである。熱をかけることもできる。有効な温度範囲は、周囲温度から、このポリマーの融点付近、好適には $T_m$ よりも約100℃低い温度からおおよそ $T_m$ に至る温度範囲である。

この過程で有効および好適なポリマー類および溶媒は、上に挙げたのと同じである。この溶媒でそのフルオロポリマー片の上を覆う必要がありそしてその接着過程の少なくとも最初の部分でそれをそこに存在させておく必要があることから、比較的高い沸点を示す（大気圧下で）溶媒を用いるのが好適であり、二量体が好適な溶媒である。この接着過程は、その完全フッ素置換シクロアルカンの大気圧沸点以上で実施されるべきでない。

このPFC類が比較的高い沸点を示すことで抽出をより高い温度で行うことが可能であること、そしてこれらは他の数多くのPFC類よりも容易に、ここで用いるフルオロポリマー類の膨潤を生じさせることから、このPFC類を用いると特にこれらの抽出および接着方法が速く効率よくなると考える。本明細書で用いるPFC類は、本出願と同時に出願しそして引用することによって本明細書に組

み入れられる共譲渡の米国特許出願第\_\_\_\_\_号 (CR-9010-A) の中に記述されているように、フルオロポリマー類を迅速に溶かすことが知られている。

実施例1-6で用いるフルオロポリマーは、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) を約1.4モル%含んでいるTFEとパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) とのコポリマーであった。この融点 (DSC

で測定した時のピーク) は305℃であり、380℃におけるゼロせん断粘度は5,500 Pa・sであった。このフルオロポリマーは成形に適切なペレットの形態であった。このポリマーを加えるに先立って、その使用するのと同じPFCを用いて全てのガラス器具とサンプルホルダーを「抽出した」 (綺麗にした)。一定重量が得られるまで真空オープン中約180℃で、その抽出を行ったポリマーまたは抽出残渣の乾燥を行うことにより、このポリマーおよび抽出物の最終重量を入手した。25 mLの貯蔵容器と還流用フラスコが備わっているマイクロソックスレー抽出装置を用いて全ての抽出を行った。そのサンプルホルダーにはフリットガラス製の底が備わっていた。

#### 実施例1

約1.68-1.69 gのフルオロポリマーをサンプルホルダーの中に入れた後、このフラスコに、沸点が215℃のパーフルオロテトラデカヒドロフェナントレン (PCR, Inc. Gainesville, FLから入手) を20 mL加えた。このフラスコを250℃の溶融塩浴の中に入れることでそのパーフルオロテトラデカヒドロフェナントレンを還流させることにより、このフルオロポリマーの抽出を65.5時間行った。この時間が終了した時点で、このポリマーを単離し乾燥させた後、これは、18.9 mgの重量損失を示した (元のフルオロポリマー重量の1.12%)。その溶媒を蒸発させると残渣が17.4 mg (1.03%) 残存した。同じ実験を更に2回行った結果、ポリマー重量損失は1.15%および1.17%であり、その残渣は1.05%および1.06%であった。

#### 実施例2-5

抽出時間を変化させる以外は実施例1と同じ操作を用いた。その結果を以下に示す。

実施例	抽出時間(時)	重量損失(%)	残渣(%)
2	5	0.54	0.48
3	24	0.88	0.83
4	48	1.11	1.01
5	~172	1.26	1.27

#### 実施例6

大気圧下で24時間還流させた後、6650Paの圧力で蒸留を行うことによって、パーフルオロ〔(メチルシクロヘキシル)デカリン〕(Fluorinert (商標) FC-71として3M Co., St. Paul、MNから入手)のサンプルを精製した。154-162℃の分別蒸留を用いた。

この装置は実施例1で記述したのと同じであった。このサンプルホルダーにフルオロポリマーを0.5663g加えた後、このフラスコに、沸点が約255℃である精製したパーフルオロ〔(メチルシクロヘキシル)デカリン〕を20mL加えた。塩浴の温度を徐々に上昇させ、そしてこの塩浴が288℃に到達した時点で急速に還流し始めたが、その後、還流を調節した。この抽出を24時間継続した。この期間が終了した時点で、そのポリマーは極めて膨潤しており、それらの片は一緒に融合していた。このポリマーはその重量を6.30%失っており、そしてその抽出残渣は、元のフルオロポリマー重量の6.18%であった。

この抽出結果は極めて変動し得る。このポリマーは非常に膨潤するこ

とから、膨潤したポリマーがそのサンプルホルダーから失われないように注意を払う必要があると共にその還流率も注意深く調節する必要がある。この特別な精製の調節を充分に行った。この実施例は、そのポリマーの融点に比較的近い温度で完全フッ素置換シクロアルカンを用いることの影響を示している。

#### 実施例7-10

これらの実施例の各々で用いたポリマーは下記のものである：

実施例7 - ヘキサフルオロプロペンが約11重量%でありTFEが約89%である、約260℃で溶融するコポリマー。

実施例8 - 実施例1-6で用いたのと同じポリマー。

実施例9 - 約275℃で溶融する、エチレンとTFEとの代替改質コポリマー。

実施例10 - 約330℃で溶融するTFEのホモポリマー。

これらの実施例の各々において、15.4 x 15.4 cm平方で厚さが0.25 mm (実施例10で厚さが0.125 mmのスカイブド (skived) テープを用いる以外) のフィルム片4枚を調製し、そしてFrekote、Seabrook、NHが市販している離型剤であるFrekote (商標) 33で被覆した0.125 mm厚のアルミ箔片の上に置いた。1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン (113) 中32重量%の二量体溶液を、上記片2枚の上に、約15.4 x 11.4 cmの面積に渡って「塗った」。その113を蒸発させると、その2枚のフィルムの上に全体で約0.6 gの二量体が残存した。これらのアルミ箔の下地となっている片を一緒にすることで、この2つの被覆した表面を互いに接触させ、加熱したプレスの中に置き、そ

してこのプレスを閉じることにより、このプレスの圧板がそのアルミ箔片の接触をちょうど2分間維持するようにした。次に、圧力をかけて3分間保持した。次に、この圧力を解放し、サンプルを取り出した後、冷却した。

各サンプルに関して、被覆していないフィルムの片2枚を同じように処理して、対照として用いた。その後、その接着させた部分のサンプル2.54 cm幅を切り取り、その剥離強度をASTM方法D1876-72で測定したが、但しここでは、その用いる片の長さを変え (上を参照) 、そしてそのジョーを30.5 cm/分の割合で離れさせた。使用した圧力および温度、並びに得られた剥離強度を以下に示す。

## 剥離強度 (g/cm)

実施例	温度 (°C)	圧力 (kPa)	二量体使用	二量体なし
7	249	957	1453	-*
8	299	765	1859 <sup>b</sup>	155
9	232	765	2399	115
10	321	765	948	109

\* フィルムが離れて落下した。

<sup>b</sup> 1回のみの測定。その他に関してはタブが裂けた。

実施例 11

溶液を約305℃の温度に維持しながらポリマーを2時間かけてゆっくりと攪拌しつつ加えることにより、300gの二量体の中に実施例7のコポリマーを30g溶解させた。

実施例7のコポリマーで出来ている0.25mm厚の片2枚を、8.

5cm平方切り取った。上記溶液を約280℃にまで冷却した後、スパチュラを用いてこの溶液を少量取り出し、これで、上記フィルム片1枚の片側を被覆した。2番目のフィルム片を、上記溶液の上に接触させて置いた。その結果として生じるサンドイッチ状物を、2枚のアルミシートの間に置き、160℃の温度に維持されている油圧プレスの中に入れた。このプレスを閉じ、圧力なしで接触させて3分間保持した。次に、4530kgの力を10分間かけた。このプレス圧板の温度が50℃になるまで、このサンプルを圧力下で冷却した。次に、このプレスを開けてサンプルを取り出した。このコポリマーのシート2枚はよく接着していた。剥離強度を測定する試みは全てフィルムの破壊をもたらした。

実施例 12

厚さが0.25mmのフルオロポリマーフィルム（実施例10と同じ）を用いた。表面粗度が0.38-0.64マイクロメートルである10.3x20.3cmx0.64mm（厚さ）のアルミプレートを用いた。このアルミプレートと同じ大きさになるように、上記フルオロポリマーのフィルム片を切り取った。11



3の中に二量体が32重量%入っている溶液で、1枚のフルオロポリマーフィルム片と1枚のアルミプレートをはけ塗りした。この113を蒸発させた後、そのフルオロポリマーとアルミシートの被覆表面と一緒に接触させた。このフルオロポリマーの上にアルミ箔片を置き、そしてそのアセンブリを、243℃に加熱されているプレスの中に入れた。その圧板を閉じて、そのアセンブリの上表面と下表面をちょうど2分間接触させた。次に、圧力(0.86MPa)を4分間かけた後、このプレスからそのアセンブリを取り出した。

二量体を塗布しない以外は同じ様式で対照実験を行った。そのプレス

から取り出した後、この対照では、そのフルオロポリマーとアルミとの間の接着は全く見られなかった。二量体を用いた積層物では、そのフルオロポリマーとアルミとの間に良好な接着が見られた。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C08F6/28 C08F6/04 C08J3/09 C08J5/12		International Application No. PCT/US 93/07725
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C08F C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 472 908 (DAIKIN INDUSTRIES, LIMITED) 4 March 1992 cited in the application see the whole document ---	1-15
Y	US,A,4 940 072 (PELLMAN ET AL.) 10 July 1990 see column 5, line 12 - line 23; claims ---	1-15
A	EP,A,0 056 896 (E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 4 August 1982 see page 3, line 1 - page 9, line 28 ---	1-15
P,Y	WO,A,93 05100 (E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 18 March 1993 see the whole document ---	16-30
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 March 1994		Date of mailing of the international search report 18. 04. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patrotilaan 2 NL - 1220 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 spo nl, Fax: (+31-70) 340-1016		Authorized officer Kaumann, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCI/US 93/07725

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR,A,2 285 227 (PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN) 16 April 1976 see page 2, line 32 - page 3, line 32; claims	16-30
A	WO,A,92 10532 (VASCUTEK LIMITED) 25 June 1992 see page 7, line 14 - page 8, line 19; claims	16-30
A	US,A,2 774 705 (R.A. SMITH) 18 December 1956 see column 3, line 41 - line 75	16-30

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US93/07725

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. Claims 1-15 : Purification process
2. Claims 16-30 : Process for adhering

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 93/07725

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0472908	04-03-92	JP-A- 4085305	18-03-92
US-A-4940072	10-07-90	NONE	
EP-A-0056896	04-08-82	US-A- 4360601	23-11-82
		CA-A- 1215196	09-12-86
		JP-C- 1378830	28-05-87
		JP-A- 57121005	28-07-82
		JP-B- 61044882	04-10-86
WO-A-9305100	18-03-93	AU-A- 2588392	05-04-93
FR-A-2285227	16-04-76	BE-A- 833253	10-03-76
		CA-A- 1048247	13-02-79
		CH-A- 603727	31-08-78
		DE-A, C 2541573	22-04-76
		GB-A- 1492328	16-11-77
		JP-C- 1197646	21-03-84
		JP-A- 51053578	12-05-76
		JP-B- 58018218	12-04-83
		NL-A- 7511090	23-03-76
		SE-B- 407361	26-03-79
		SE-A- 7510364	22-03-76
WO-A-9210532	25-06-92	AU-B- 645161	06-01-94
		AU-A- 9038991	08-07-92
		CA-A- 2094119	08-06-92
		EP-A- 0560849	22-09-93
US-A-2774705		NONE	